Leitfähigkeitsmessungen in Methyl- und Aethylamin

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Philosophischen Fakultät
der Universität Rostock

vorgelegt von

Gustav Storck
aus Halle a./S.

Rostock
Carl Hinstorffs Hofbuchdruckerei
1929

Referent: Professor Dr. Walden

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinem lieben Onkel
Professor Dr. Gocht

Nachstehende Experimentalarbeit setzte sich zum Ziel, anorganische und organische Säuren und Salze in den Medien Methylamin und Aethylamin auf ihre Löslichkeit und Leitfähigkeit hin zu prüfen und bestimmte Gesetzmäßigkeiten in Bezug auf das Verhalten ihrer Ionen aus ihnen abzuleiten.

Nach Angaben von McKee Elsey[1]) waren in Methylamin nur wenige Salze löslich, während Fitzgerald[2]) angibt, Aethylamin löst Salze und organische Stoffe leicht. Es war nicht anzunehmen, daß in ihrem chemischen Verhalten so ähnliche Stoffe wie Methylamin und Aetylamin als Lösungsmittel so verschieden auftreten sollten. Das Experiment hat den Widerspruch dieser beiden Angaben auch ohne weiteres bestätigt. Durchweg als löslich zeigten sich sämtliche untersuchten Säuren, wie Pikrinsäure, Benzoesäure, Chloressigsäure, und Silbersalze, wie $AgNO_3$, AgCl, AgBr, AgJ und AgPi. Ferner waren löslich von den Alkalihalogeniden das LiCl und KJ, die Chloride und Bromide des Kaliums und Natriums mußten als unlöslich oder sehr schwer löslich bezeichnet werden.

Um den Anschluß an die früheren im hiesigen Institut angefertigten Experimentalarbeiten zu gewinnen, wurden auch die tetrasubstituierten Salze der Halogenwasserstoffsäuren und der Pikrinsäure eingehend untersucht, und hier konnte eine ganz charakteristische Reihenfolge der Löslichkeiten beobachtet werden. Die Resultate mögen hier folgen:

Tabelle I.

Salz	Methylamin	Aethylamin
$(CH_3)_4$ NJ	unlöslich	unlöslich
$(CH_3)_4$ NPi	fast unlöslich	unlöslich
$(C_2H_5)_4$ NCl	schwer löslich	fast unlöslich
$(C_2H_5)_4$ NJ	schwer löslich	unlöslich
$(C_2H_5)_4$ $NClO_4$	schwer löslich	fast unlöslich
$(C_2H_5)_4$ NPi	leicht löslich	schwer löslich
$(C_3H_7)_4$ NJ	leicht löslich	schwer löslich
$(C_3H_7)_4$ $NClO_4$	leicht löslich	schwer löslich
$(G_3H_7)_4$ NPi	leicht löslich	leicht löslich

1) Mc. Kee Elsey, Chem. Centralblatt 1. 130 (1921).
2) Fitzgerald. Journ. Phys. Chem. 16. 634 (1912).

Das Methylamin ist in jedem Falle das bessere Lösungsmittel, als das Aethylamin. Das Pikrat ist in jedem Falle leichter löslich, als das entsprechende Chlorid oder gar Jodid. Mit steigendem Molekulargewicht, hervorgerufen durch das Kation, nimmt in jedem Falle die Löslichkeit zu. Die Jodide und Perchlorate zeigen weitestgehende Analogie. Die Unlöslichkeit von $(CH_3)_4NJ$ in Methylamin und Aethylamin, und von $(C_2H_5)_4NJ$ in Aethylamin wurde schon von Fitzgerald[3]) festgestellt.

Da es sich in allen Fällen um starke Salze handelte, so wurden solche als unlöslich bezeichnet, bei denen die Leitfähigkeit — gemessen mit Bödenkörper — in der Größenordnung des reinen Lösungsmittels blieb, als leicht löslich solche, wo sich das Sättigungsleitvermögen gegenüber dem Eigenleitvermögen des Lösungsmittels wenigstens um drei Zehnerpotenzen erhöhte.

Nachdem genügend Anhaltspunkte für die Löslichkeiten der zu untersuchenden Salze vorhanden waren, konnte mit der eigentlichen Aufgabe begonnen werden, nämlich das Aequivalentleitvermögen einiger Salze bis in die höchsten Verdünnungen zu verfolgen.

Als erste untersuchten Franklin und Kraus[4]) die angenäherte Leitfähigkeit von KJ in Methylamin zwischen -63^0 bis $+150^0$. Alsdann nahm Gibbs[5]) das eingehende Studium der Löslichkeit und Leitfähigkeit von anorganischen und organischen Stoffen in den Stickstoffbasen vor. Er konstatierte für das Silbernitrat mit zunehmender Konzentration den Durchgang der Leitfähigkeit über ein Maximum durch ein Minimum. Dasselbe fand Fitzgerald[6]) beim Jodkalium bestätigt. Bei 0^0 wurden noch von Hoaglund[7]) untersucht $LiNO_3$ und Dinitrobenzol, bei denen das Maximum und Minimum ebenso charakteristisch hervortritt. Betreffs Aethylamin fallen die Literaturangaben noch spärlicher aus. Hier verdient das von Fitzgerald[8]) gemessene Silbernitrat Erwähnung; es zeigt dieselben Anomalien der Leitfähigkeit wie in Methylamin an. Ferner wurde von McKee Elsey[9]) gemessen das LiCl und $C_2H_5NH_3Cl$. Beim LiCl fand sich das Maximum ungefähr an derselben Stelle wie beim Silbernitrat. Beim $C_2H_5NH_3Cl$ hingegen lag es bei einer ge-

3) Fitzgerald, Journ. Phys. Chem. 16. 653 (1912).
4) Amer. Chem. Journ. 24. 90 (1900).
5) Journ. Amer. Chem. Soc. 28. 1395 (1906).
6) Journ. Phys. Chem. 16. 621 (1912).
7) Walden, Leitvermögen der Lösungen, II. Teil (S. 249).
8) Journ. Phys. Chem. 16. 634 (1912).
9) Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 2454 (1920).

ringeren Verdünnung. Wir ergänzten diese Versuche dahin, daß wir auch für diejenigen Salze das Gebiet des Minimums erforschten, wo bisher nur das Maximum bekannt war.

So gelang uns die genaue Fixierung des Minimums von $AgNO_3$, KJ und $C_2H_5NH_3Cl$ in Aethylamin bei 0°. Zur Uebersicht stellen wir die gefundenen Daten zusammen (v = Verdünnung in Liter/Mol.).

Tabelle II.

Methylamin.

Salz	Maximum 0°	Minimum 0°
$AgNO_3$	v ∿ 1 l	zwischen 30,54 und 40,5 l
KJ	v ∿ 1 l	zwischen 30,62 und 55,04 l
$LiNO_3$	v = 1,17 l	zwischen 29,9 und 55,3 l

Aethylamin.

Salz	Maximum 0°	Minimum 0°
$AgNO_3$	v = 1 l	zwischen 62,65 und 125 l
KJ	v = 1 l	zwischen 87,58 und 170 l
$C_2H_5NH_3Cl$	v = 0,55—1 l	zwischen 55 und 83 l

Experimenteller Teil.

a) Elektrische Meßmethode.

In dem Bestreben, die Messungen bis zu sehr hohen Verdünnungen hinauf vorzutreiben, richteten wir unser Augenmerk hauptsächlich auf drei Punkte: Auf Herstellung und Reinhaltung der Lösungsmittel, auf das Ausprobieren geeigneter Versuchsbedingungen und auf die exakte Messung sehr hoher Widerstände.

Die Schwierigkeiten des letzten Punktes waren durch die von Ulich[1]) angegebenen Verbesserungen der Kohlrausch'schen Meßmethode schon größtenteils behoben. Doch gelangten erstmalig statt einer Telephondrossel zwei Honigwabenspulen zur Anwendung, die es gestatteten, die Tonhöhe beliebig nach oben oder unten in sehr kleinen Tonintervallen zu verschieben. Dies war insofern von Nutzen, als es sich herausstellte, daß die Schärfe des Tonminimums bei großen und kleinen Widerständen, wenn auch im geringen Umfange, von der Tonhöhe abhängig war. Die als Vergleichswiderstände verwandten Rheostaten, die bei der Messung von Eigenleitfähigkeiten zeitweilig bis über $1 \times 10^6\ \Omega$ betrugen, wurden mit geeichten Normalwiderständen verglichen und ihre Fehler berücksichtigt. Durch parallel geschaltete Dreh- und Blockkondensatoren wurden sowohl die Kapazitäten eines Brückenzweiges kompensiert, als auch die des benutzten Telephons, dessen Pole noch obendrein kommutiert werden konnten, um die Unsymmetrie unschädlich zu machen. Ebenso wurde die Unsymmetrie auf der Brücke, die aus gestrecktem Platin-Iridiumdraht bestand, in Rechnung gezogen.

b) Temperaturbäder.

Da Methylamin unter normalen Bedingungen einen Siedepunkt von -7^0 aufzuweisen hat und auch Aethylamin schon bei $+15^0$ unter Atmosphärendruck in gasförmigen Zustand übergeht, so mußte auf die Anwendung eines geräumigen Thermostaten mit selbsttätigem Rührwerk von vornherein verzichtet werden. Die Messung bei 0^0 war für Aethylamin die gegebene, da sie sich bequem herstellen und ebenso leicht

1) Zeitschrift für physikal. Chemie, Band 115, 377 (1925).

konstant halten läßt. Die Temperaturkonstanz verhinderte jegliche Druckschwankungen, nicht nur im Gefäß bei der Destillation, sondern auch während der Aufbewahrung. Es lag die Versuchung nahe, diese Meßtemperatur auch auf das Methylamin auszudehnen, doch scheiterte dies an dem Umstand, daß das Methylamin infolge des Ueberdrucks die feinsten Poren zu passieren vermochte, sich daher die Gewichtskonstanz nur auf einen geringen Zeitraum aufrecht erhalten ließ und fast ständig wegen der Kompliziertheit des Gefäßes mit dessen Rissigwerden gerechnet werden mußte. Wir zogen es daher vor, die Messungen in Metylamin bei -15^0 vorzunehmen, einer Temperatur, die sich ohne Schwierigkeiten noch genügend genau einstellen läßt und auch vom Siedepunkt noch weit genug entfernt ist, um einen merklichen Methylaminverlust durch Verdunstung zu verhindern.

Zur Herstellung eines -15^0-Bades oder eines noch tieferen Kältebades zur Destillation wurde feingemahlenes Eis oder Schnee, mit Kochsalz oder Chlorcalcium in geeigneten Mischungsverhältnissen verwandt.

c) Apparatur und Verfahren.

Bei der Konstruktion des Leitfähigkeitsgefäßes sind wir zunächst von der Erwägung ausgegangen, daß das von Walden und Ulich ausprobierte Verfahren, wobei mit Hilfe von Stammlösungsgefäßen von den verdünnteren zu den konzentrierteren Lösungen vorgeschritten wird, zumindest noch für Aethylamin im vollen Umfange anwendbar sei; denn ein derartiger Arbeitsgang wie: Einwägen oder Einpipettieren von reinem Lösungsmittel, Messung von dessen Eigenleitfähigkeit, Hinzufügen eines bekannten Quantums einer Stammlösung bestimmten Gehalts, Durchmischen, Feststellung der Leitfähigkeit und mehrfache Widerholung dieses Verfahrens vereinigt den großen Vorteil, der in der exakten Messung der Eigenleitfähigkeit und der Ersparnis von Lösungsmittel besteht mit der glücklichen Tatsache, daß man die schwierigste und wichtigste Messung, nämlich die der höchsten Verdünnung, unabhängig machen konnte von allen übrigen Konzentrationsstufen. Leider mußten wir uns sehr bald davon überzeugen, daß ein derartiger Arbeitsgang für Aethylamin nicht mehr in Frage kam. Wohl ist man imstande, ein bestimmtes Quantum Lösungsmittel dem Volumen nach auf 1 pro 1000 genau anzugeben, allein die praktische Unmöglichkeit, die Menge der zugefügten Stammlösung, sei es nach Volumen, sei es nach Gewicht genau zu bestimmen, zwang uns, das altbewährte Verfahren vollständig zu ver-

lassen, ganz abgesehen davon, daß es experimentell nicht gelang, das Quantum der Stammlösung, das man zugeben wollte, der Menge nach auch nur einigermaßen vorher abzuschätzen, da durch das Herausbringen aus dem Kältebad und durch die Körpernähe ein so starker Ueberdruck erzeugt wurde, daß ein plötzliches Abstoppen an einer bestimmten Stelle durch diesen verhindert wurde. Die Aufbewahrung der Stammlösung war, wenn auch sehr schwierig, so doch immerhin möglich.

Um überhaupt erst einmal in das Gebiet der sehr verdünnten Lösungen vordringen zu können, war es nötig, daß wir von der konzentrierteren zur verdünnteren Lösung vorschritten. Das geschah folgendermaßen:

Lösungsmittel und gelöster Stoff — 10 mg des letzteren wurden auf der Mikrowage nicht unterschritten — wurden im Leitfähigkeitsgefäß genau eingewogen und gemessen. Von dieser Lösung bekannten Gehalts wurde etwa ¾ durch gereinigte Luft abgedrückt. Der Rest wurde wieder gewogen. Auf diesen Rest wurde neues Lösungsmittel draufdestilliert, das der Sparsamkeit halber der abgedrückten Menge entnommen wurde. In einer geometrischen Reihe konnte man so in fünf Stufen leicht bis zu den höchsten Verdünnungen gelangen. Es war damit ein Verfahren gefunden, das in Bezug auf Sparsamkeit des Lösungsmittels der alten Methode in nichts nachstand, das aber eine bedeutend exaktere Feststellung der Konzentration von höheren Verdünnungen speziell in diesen Medien erlaubte. Störend geltend machte sich jedoch bald die völlige Unkenntnis der Größe der Eigenleitfähigkeit. Es lag nahe, für das Eigenleitvermögen des Lösungsmittels einen konstanten Wert einzusetzen, doch klärten uns Blindversuche darüber auf, daß die Größe der Eigenleitfähigkeit in weitem Rahmen schwankte. Zur Ueberwindung dieser Schwierigkeit gingen wir dazu über, das Lösungsmittel für sich in ein zweites Leitfähigkeitsgefäß hineinzudestilleren, in diesem das Eigenleitvermögen zu bestimmen und nun unter Luftabschluß die beiden Lösungen zusammenzugießen. Da sowohl die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels, als auch das Leitvermögen der Stammlösung bekannt war, so konnte die Größe der ersteren in Rechnung gezogen werden.

Auch hier war die Uebereinstimmung zweier Meßreihen wenig befriedigend. Als Fehlerquelle kam wiederum nur das Lösungsmittel in Frage, das während des Kippens von den Glaswänden und Glasschliffen Verunreinigungen aufnahm welche die gemessene Leitfähigkeit als zu gering erscheinen ließen. Nunmehr änderten wir unser Verfahren dahin ab, daß wir den Inhalt der beiden Gefäße nicht mehr durch Kippen,

sondern durch Destillieren miteinander vereinigten. Das hatte den Erfolg, daß wir bei Abzug der gemessenen Eigenleitfähigkeit jetzt zu geringe Λ-Werte fanden; denn im ersten Gefäß wurden die Verunreinigungen mitgemessen, von denen das Lösungsmittel durch Hineindestillieren in das zweite zum Teil befreit war. Mochte dieser Fehler bei einer Messung auch noch so gering sein; dadurch, daß jede höhere Verdünnung von der nächst geringeren abhängig war, mußte eine Summierung dieses Fehlers eintreten, der bei jeder neuén Verdünnung auch dadurch noch verstärkt wurde, daß der prozentuale Anteil der Eigenleitfähigkeit am molaren Leitvermögen von Stufe zu Stufe größer wurde.

Einen Ausweg aus diesem Dilemma fanden wir, indem wir beide Gefäße durch einen Steg miteinander verschmolzen. In dem einen wurde die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels bestimmt, das andere enthielt die bekannte Stammlösung. Während der Destillation wurde nun jedes der beiden Elektrodengefäße in einen Dewarbecher mit Kältemischung ungefähr gleicher Temperatur gestellt. Mit einem durch einen Föhnapparat erzeugten warmen Luftstrom gelang es, Destillation und Kondensation so einzuregulieren, daß nur Spuren von Lösungsmittel schon während der Destillation in das entferntere Elektrodengefäß gelangten. Alles übrige Lösungsmittel wurde im ersten Elektrodengefäß aufgefangen und konnte hier auf seine Leitfähigkeit hin geprüft werden. Da das Ueberkippen unter vollständigem Luftabschluß geschah und das Verbindungsstück beider Gefäße ständig vom Dampf der Solventien umgeben war, so war die Aufnahme von Verunreinigungen weder außerhalb noch innerhalb des Zwillings möglich. Dies war jedoch nicht der einzige Gewinn des Doppelgefäßes, ein wenigstens ebenso großer bestand darin, daß das jeweils leere Elektrodengefäß durch das häufige Uebergießen von Mal zu Mal mehr von den die Leitfähigkeit erhöhenden Verunreinigungen befreit wurde. So gelang es, immer höhere Verdünnungen zu messen, dank der von Stufe zu Stufe tiefer werdenden Eigenleitfähigkeit der Solventien. Zwei Meßreihen nach dieser Methode ausgeführt, ergaben eine gute Uebereinstimmung der Λ-Werte.

Die Handhabung des in Skizze I abgebildeten Zwillingsgefäßes war der der Einzelgefäße ziemlich analog. Das im ersten Elektrodengefäß kondensierte Lösungsmittel gelangte im flüssigen Zustand durch Neigen des Zwillings zu der im zweiten Elektrodengefäß eingewogenen Substanz. Hatte sich durch mehrfaches Umschütteln die Substanz gelöst, dann wurde durch Wägen des Gesamtinhalts die Konzentration bestimmt und gemessen. Von dieser Lösung bekannten Gehalts wurde etwa ¾ durch

trockene, CO_2 freie Luft abgedrückt. Das Ueberbleibsel wurde daraufhin abermals auf seine Leitfähigkeit hin geprüft. Selten ist eine auch nur geringe Aenderung der Leitfähigkeit beobachtet worden. Bei der nun folgenden Destillation standen beide Elektrodengefäße wieder in je einer Kältemischung. Im ersten Gefäß kondensierte sich wieder das reine Lösungsmittel und durch Uebergießen, Schütteln und Wägen wurde wieder eine etwa vierfach verdünnte Lösung erzeugt, die als Stammlösung wieder für die nächst höhere Verdünnung Verwendung fand. Da dafür gesorgt wurde, daß wenigstens 10 g jedesmal im Gefäß zurückblieben, so konnte dieser Teil der Lösung, der auf 10 mg genau gewogen wurde, auf 1 pro 1000 genau angegeben werden. Eine exaktere Wägung war wegen der sich rasch kondensierenden Feuchtigkeit an den äußeren Gefäßwänden, die auch durch noch so sorgfältige Trocknung der Luft innerhalb des Wagengehäuses nicht vollständig beseitigt werden konnte, sowie wegen der beschränkten Zeit, die wegen des entstehenden Ueberdruckes zum Wägen zur Verfügung stand — bei Methylamin in kalten Wintermonaten nicht länger als drei Minuten — nicht möglich.

Praktische Versuche, das Volumen durch Kalibrierung zu messen, wurden nicht gemacht. Bestimmt durch das Studium erfahrener Autoren hätten wir eine außerordentliche Komplizierung des Leitfähigkeitsgefäßes vornehmen müssen infolge der Schwierigkeit der Durchmischung wegen nicht vermeidbarer Gefäßverengerungen. Dazu kommt die Abhängigkeit des Volumens von der Temperatur, aus welchem Grunde auch hier die Gewichtsanalyse vor der Maßanalyse den Vorzug verdiente. Die Aufbewahrung einer Stammlösung im Leitfähigkeitsgefäß war ziemlich einfach. Ein frisch hergestelltes Kältebad von -25^0 war auch bei warmer Außentemperatur nach 24 Stunden kaum unter -20^0 gesunken.

Das Leitfähigkeitsgefäß wurde den Größenverhältnissen der zur Verfügung stehenden Dewarbecher angepaßt. Der aus der Kältemischung herausragende Teil war etwa um 30^0 seitwärts gekrümmt: 1. um Platz auf der Wage zu sparen, ferner, um beim Durchmischen die Flüssigkeit nicht an die Glasschliffe gelangen zu lassen, und 3. damit der Dampfstrom sofort auf die kalte Wandung stieß und von dort direkt nach unten abgebogen wurde. Ein Zwischenstück *S*, an dem das Zuleitungsrohr Z befestigt war und eine Verschlußkappe V, beide mit Glasschliffen versehen, konnten je nach Bedarf miteinander ausgewechselt werden. Die Elektroden waren leicht platiniert und nachträglich geglüht. Der Elektrodenabstand variierte, da mehrere Gefäße zur Anwendung gelangten, zwischen 1—5 mm. Die Zellkonstanten der Gefäße

wurden bei 18° bestimmt unter Zugrundelegung von Kohlrausch's Leitfähigkeitswerten für KCl-Lösungen. Sie betrugen 0,1488, 0,03627, 0,1393 und 0,07340. Die beiden letzteren bildeten zusammen das oben erwähnte Doppelgefäß. Die gekrümmten Seiten waren einander zugekehrt, wie aus der Skizze I zu ersehen ist.

Das den Messungen zu Grunde liegende Solvens wurde kleinen 25 g enthaltenden abgeschmolzenen Ampullen von Kahlbaum oder Merck entnommen, in einer Kältemischung auf tiefe Temperatur gebracht und in einen etwa 150 cm^3 fassenden Kolben gegossen. Dieser war oben mit einem großen Glashahn versehen, der zum Einfüllen herausgenommen werden konnte und sonst den Zweck hatte, den Destillationskolben mit der übrigen Apparatur zu verbinden. Das Gas wurde durch ein etwa 50 cm langes U-Rohr geleitet, das mit je einer 25 cm langen Schicht Aetzkali in Linsengröße und geschmolzener Potasche angefüllt war. Zweck der Füllung war, das Gas zu trocknen und Kohlensäure zurückzuhalten. Aus demselben Grunde wurde das Lösungsmittel zeitweilig vom metallischen Natrium abdestilliert. An das Reinigungsrohr wurde das Leitfähigkeitsgefäß angesetzt, das in einem Dewarbecher mit Kältemischung stand. Der Sparsamkeit halber wurde an das Leitfähigkeitsgefäß zur Aufnahme der nicht kondensierten Bestandteile eine abschmelzbare Ampulle angeschlossen, die ebenfalls in einen Dewarbecher mit Kältemischung hineinragte. Beim Zwillinggefäß kam diese Sparmaßnahme in Fortfall. Durch Trockenröhren war dann das Leitfähigkeitsgefäß mit der Atmosphäre verbunden. Zur Verbindung der einzelnen Teile dienten Normalschliffe.

d) Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels.

Eine besondere Sorgfalt mußte der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels zugewandt werden. Da sich beide Solventien als sehr schwach ionisierende Medien zeigten, deren Dielektrizitätskonstante mit 6,17 für Aethylamin und mit zirka 10 für Methylamin von Schlundt bei 20° bestimmt war, so war zu erwarten, daß erst äußerst hohe Verdünnungen normale Dissoziationsverhältnisse herbeiführen würden. Bei der höchsten bisher von Fitzgerald[2]) gemessenen Verdünnung 5927 l seien die Werte von Jodkalium in Methylamin bei den vier gemessenen Temperaturen angeführt:

$t - 33{,}5^0$	$t - 15^0$	$t = \pm 0^0$	$t + 15^0$
74,53	77,00	74,00	66,40

2) Walden, Leitvermögen der Lösungen, 2. Teil, S. 248.

Bei dieser Konzentration ist das spezifische Leitvermögen schon auf den Wert $1{,}3\times10^{-5}$ abgesunken, während die Eigenleitfähigkeit des benutzten Solvens 1×10^{-6} betrug. Es ist also klar, daß man mit dieser Eigenleitfähigkeit nicht zu höheren Verdünnungen kommt, wenn man 10 % Korrektur für die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels als höchste zulässige Grenze anerkennt. Demnach war das Gebiet der verdünntesten Lösungen nur dann dem Experiment zugänglich, wenn es gelang, das Eigenleitvermögen um ein beträchtliches herabzudrücken. Diesem Problem waren die Experimente mit in erster Linie gewidmet.

Um zu sehen, wie weit sich die Leitfähigkeit der reinen Solventien herabdrücken ließ, wurden besondere Versuche mit mehreren Kondensationen gemacht. Es stellte sich heraus, daß keineswegs der mittlere Anteil wie bei andern destillierten Substanzen das geringste Eigenleitvermögen aufzuweisen hatte, sondern daß dessen Reinheitsgrad kaum verschieden war von den zuerst und zuletzt übergehenden Anteilen. Das hängt zweifellos damit zusammen, daß die in Frage kommenden Verunreinigungen, Kohlensäure und Wasser, sich leicht von den Aminen trennen ließen. Kohlensäure blieb als kohlensaures Amin zurück, während der Dampfdruck des Wassers bei der Siedetemperatur der Solventien so gering war, daß praktisch kein Wasser mit übergehen konnte. Wenn dennoch der Vorlauf eine höhere Eigenleitfähigkeit hatte, als die übrigen Anteile, so ist dies der an den Gefäßwänden adhärierten Kohlensäure und Wasserhäutchen zuzuschreiben; denn durch das wiederholte Abgießen des Methyl- und Aethylamins — beim Einzelgefäß in den Destillierkolben, beim Zwilling in das benachbarte Elektrodengefäß — wurden die Verunreinigungen und anhaftenden Gasschichten zum Teil beseitigt und dadurch immer niedrigere Leitfähigkeiten gemessen. Die besten Werte waren für Methylamin -15^0 = $9{,}5\times10^{-8}$, $7{,}9\times10^{-8}$ und $6{,}6\times10^{-8}$. Franklin und Gibbs[3]) geben als Eigenleitfähigkeit des benutzten Solvens $0{,}7—1{,}2\times10^{-6}$ an. Wenn diese oben genannten Werte bei späteren Versuchen auch selten erreicht wurden, so konnte doch immerhin bei vorsichtiger Kondensation mit einem Durchschnittswert von $2—3\times10^{-7}$ für das Eigenleitvermögen gerechnet werden. Dieselben Versuche wurden auch in Aethylamin (bei 0^0) ausgeführt mit ganz ähnlichem Erfolg. Hier waren die besten Werte $9{,}1\times10^{-9}$, $8{,}5\times10^{-9}$ und $7{,}0\times10^{-9}$, während McKee Elsey $4{,}8\times10^{-8}$ bei $33{,}5^0$ gemessen und

3) Walden, Leitvermögen der Lösungen, 2. Teil, S. 247.
4) Journ. Amer. Chem. Soc. 42. 2454 (1920).

Walden[5]) 1×10^{-6} bei 0° gemessen angibt. Regelmäßig erhalten wurde $1—2 \times 10^{-8}$. In Methylamin wurde als höchste Verdünnung 120 000 l gemessen (gegen bisher 6000 l) in Aethylamin sogar 1 000 000 l.

e) Darstellung der Salze.

Die zu den Messungen verwendeten Salze wurden größtenteils den Beständen des Institutes entnommen. Da diese meist in reiner Form vorlagen, so begnügten wir uns damit, sie aus einem geeigneten Lösungsmittel nochmals umzukristallisieren und über P_2O_5 bei erhöhter Temperatur zu trocknen. Nur die einfach substituierten Salze wie Methylammonpikrat, Aethylammonpikrat, Aethylammonchlorid wurden von mir selbst hergestellt durch Zusammengießen der Säure mit der entsprechenden Base im geringen Ueberschuß in verdünnter alkoholischer Lösung. In allen Fällen erwies sich absoluter Alkohol als das geeignetste Mittel zum Umkristallisieren.

Die veröffentlichten Messungen wurden fast ausschließlich im Zwillingsgefäß ausgeführt. Nur zum Vergleich wurden in wenigen Fällen, wo es besonders hervorgehoben wird, die in den Einzelgefäßen vorgenommenen Messungen herangezogen.

In nachstehenden Tabellen finden sich in der ersten Kolonne die Verdünnungen in Litern, die zweite stellt den reziproken spezifischen Leitungswiderstand vermindert um das Eigenleitvermögen dar, in der dritten Kolonne ist das Eigenleitvermögen noch einmal für sich angegeben, während uns die letzte Spalte über die äquivalente Leitfähigkeit ($\varkappa \times 1000$ V) aufklärt.

Meßergebnisse im Aethylamin.

Jodkalium gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe).

Salz			
Verdünnung in Litern	spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
763,6	$1{,}158 \cdot 10^{-6}$	ohne	0,8850
388,1	$1{,}817 \cdot 10^{-6}$	Abzug einer	0,7051
170,1	$3{,}435 \cdot 10^{-6}$	Korrektur	0,5842
87,58	$6{,}997 \cdot 10^{-6}$	im Einzel-	0,6128
964,4	$1{,}341 \cdot 10^{-6}$	gefäß	1,264
17900	$3{,}687 \cdot 10^{-7}$	ausgeführt	10,54

5) Leitvermögen der Lösungen, 2. Teil, S. 250.

Tetraaethylammoniumpikrat[6]) gemessen bei 0° Celsius (2 Meßreihen).

Verdünnung in Litern	Salz: spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
871,4	$8{,}470 \cdot 10^{-6}$	mit Abzug	7,38
1200	$6{,}697 \cdot 10^{-6}$	einer	8,037
2701	$3{,}975 \cdot 10^{-6}$	konstanten	10,68
9796	$1{,}812 \cdot 10^{-6}$	Korrektur im	17,32
35855	$7{,}882 \cdot 10^{-7}$	Einzelgefäß	28,26
153870	$3{,}000 \cdot 10^{-7}$	ausgeführt	46,16
1657,7	$5{,}125 \cdot 10^{-6}$	$1{,}32 \cdot 10^{-8}$	8,49
5412,5	$2{,}550 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	13,80
19358	$1{,}224 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	23,70
68255	$5{,}922 \cdot 10^{-7}$	$1{,}45 \cdot 10^{-8}$	40,42
203200	$3{,}125 \cdot 10^{-7}$	$1{,}04 \cdot 10^{-8}$	63,50
Silberpikrat gemessen bei 0° Celsius (2 Meßreihen).			
558,9	$1{,}014 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-8}$	5,667
1169	$6{,}316 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,385
3525	$3{,}366 \cdot 10^{-6}$	$1{,}29 \cdot 10^{-8}$	11,86
13350	$1{,}563 \cdot 10^{-6}$	$1{,}32 \cdot 10^{-8}$	20,87
42 70	$8{,}122 \cdot 10^{-7}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	34,25
124500	$4{,}248 \cdot 10^{-7}$	$1{,}56 \cdot 10^{-8}$	52,87
733,0	$8{,}273 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	6,053
90,35	$3{,}830 \cdot 10^{-5}$	—	3,46
220,0	$1{,}803 \cdot 10^{-5}$	—	3,96
62,93	$6{,}136 \cdot 10^{-5}$	—	3,86
128,5	$2{,}998 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-8}$	3,85
Tetrapropylammoniumpikrat gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe).			
1420	$4{,}885 \cdot 10^{-6}$	$1{,}54 \cdot 10^{-8}$	6,935
2807	$3{,}228 \cdot 10^{-6}$	$1{,}32 \cdot 10^{-8}$	9,063
6904	$1{,}951 \cdot 10^{-6}$	$1{,}32 \cdot 10^{-8}$	13,47
21835	$1{,}052 \cdot 10^{-6}$	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$	22 45
70900	$4{,}913 \cdot 10^{-7}$	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$	34,83
227550	$2{,}607 \cdot 10^{-7}$	$1{,}32 \cdot 10^{-8}$	59,35
648300	$1{,}222 \cdot 10^{-7}$	$1{,}20 \cdot 10^{-8}$	79,22
996500	$9{,}445 \cdot 10^{-8}$	$1{,}00 \cdot 10^{-8}$	94,12

6) Bis zu 10000 l sind die Abweichungen der korrigierten Messungen mit einem konstanten Korrektionsglied von denen der korrigierten mit dem tatsächlich gemessenen Korrektionsfaktor so gering, daß sich beide Meßreihen, graphisch aufgetragen, ohne weiteres zur Deckung bringen lassen. Das konstante Korrektionsglied betrug $2{,}0 \times 10^{-8}$.

Diphenylguanidinperchlorat gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe).

Salz			
Verdünnung in Litern	spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
807,0	$3{,}743 \cdot 10^{-6}$	$1{,}4 \cdot 10^{-8}$	3,020
1712,5	$2{,}438 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	4,175
4277	$1{,}459 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	6,240
12170	$8{,}346 \cdot 10^{-7}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	10,16
41033	$4{,}415 \cdot 10^{-7}$	$0{,}91 \cdot 10^{-8}$	18,12
126100	$2{,}428 \cdot 10^{-7}$	$1{,}39 \cdot 10^{-8}$	30,61
323000	$1{,}394 \cdot 10^{-7}$	$1{,}36 \cdot 10^{-8}$	45,07

Tetrapropylammoniumperchlorat gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe).

1493	$2{,}520 \cdot 10^{-6}$	$1{,}1 \cdot 10^{-8}$	3,78
2420	$1{,}907 \cdot 10^{-6}$	$1{,}9 \cdot 10^{-8}$	4,62
6148	$1{,}170 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-8}$	7,19
21275	$5{,}842 \cdot 10^{-7}$	$1{,}65 \cdot 10^{-8}$	12,43
61300	$3{,}443 \cdot 10^{-7}$	$1{,}22 \cdot 10^{-8}$	21,10
179200	$1{,}882 \cdot 10^{-7}$	$1{,}38 \cdot 10^{-8}$	33,73

Silbernitrat gemessen bei 0° Celsius (1 Messung und 1 Meßreihe von Fitzgerald).

232,2	$4{,}780 \cdot 10^{-6}$	—	1,11
125,0	$7{,}728 \cdot 10^{-6}$	von	0,966
62,65	$1{,}612 \cdot 10^{-5}$	Fitzgerald	1,01
31,39	$4{,}094 \cdot 10^{-5}$	gemessen	1,285

Pikrinsäure und Aethylammonpikrat gemessen bei 0° Celsius (2 Meßreihen).

a) eingewogen als Pikrinsäure.

255,0	$1{,}871 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-8}$	4,770
537,0	$9{,}539 \cdot 10^{-6}$	$1{,}0 \cdot 10^{-8}$	5,116
1845	$4{,}641 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	8,543
10300	$1{,}795 \cdot 10^{-6}$	$1{,}98 \cdot 10^{-8}$	18,29
36180	$8{,}993 \cdot 10^{-7}$	$2{,}13 \cdot 10^{-8}$	31,76
96634	$5{,}219 \cdot 10^{-7}$	$1{,}59 \cdot 10^{-8}$	48,87
133150	$4{,}322 \cdot 10^{-7}$	$1{,}73 \cdot 10^{-8}$	55,25

b) eingewogen als Pikrat.

582,2	$8{,}920 \cdot 10^{-6}$	$0{,}7 \cdot 10^{-8}$	5,193
156,6	$4{,}887 \cdot 10^{-6}$	$1{,}2 \cdot 10^{-8}$	7,654
417,2	$2{,}808 \cdot 10^{-6}$	$0{,}84 \cdot 10^{-8}$	11,72

Diaethylammoniumpikrat gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe).

Salz			
Verdünnung in Litern	Spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
559,4	9,245 · 10⁻⁶	1,2 · 10⁻⁸	5,17
1732	4,712 · 10⁻⁶	1,8 · 10⁻⁸	8,16
5564,4	2,457 · 10⁻⁶	1,6 · 10⁻⁸	13,77
18756	1,275 · 10⁻⁶	1,61 · 10⁻⁸	23,91
65373	6,139 · 10⁻⁷	0,97 · 10⁻⁸	40,12
150000	3,703 · 10⁻⁷	1,5 · 10⁻⁸	55,58

Diphenylguanidinpikrat gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe).

2275	4,057 · 10⁻⁶	2,3 · 10⁻⁸	9,258
8270	1,957 · 10⁻⁶	2,1 · 10⁻⁸	16,18
26400	1,010 · 10⁻⁶	1,52 · 10⁻⁸	26,65
90310	4,924 · 10⁻⁷	1,52 · 10⁻⁸	44,47
316000	2,268 · 10⁻⁷	1,45 · 10⁻⁸	71,66

Monoaethylammonchlorid gemessen bei 0° Celsius (2 Meßreihen).

269,0	6,683 · 10⁻⁷	1,55 · 10⁻⁸	0,1798
775,5	3.422 · 10⁻⁷	1,58 · 10⁻⁸	0 2650
1409	2,750 · 10⁻⁷	1,56 · 10⁻⁸	0,3875
17,64	1,194 · 10⁻⁵	1,55 · 10⁻⁸	0,210
418,9	5,005 · 10⁻⁷	0,98 · 10⁻⁸	0,2097
83,28	1,719 · 10⁻⁶	0,88 · 10⁻⁸	0,143
20,77	8,612 · 10⁻⁶	0,92 · 10⁻⁸	0,179
38,30	3,909 · 10⁻⁶	0,90 · 10⁻⁸	0,1497
55,75	2,524 · 10⁻⁶	0,86 · 10⁻⁸	0,1407

Triaethylammonchlorid gemessen bei 0° Celsius (1 Meßr.).

247 3	7,151 · 10⁻⁷	1,41 · 10⁻⁸	0,177
637,5	3,898 · 10⁻⁷	1,92 · 10⁻⁸	0,2485
1432	2,442 · 10⁻⁷	1,92 · 10⁻⁸	0,3497

Isobuthylammonchlorid gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe).

316,0	5,865 · 10⁻⁷	1,64 · 10⁻⁸	0,1850
765,3	3,366 · 10⁻⁷	2,12 · 10⁻⁸	0 2576
1380	2,617 · 10⁻⁷	1,51 · 10⁻⁸	0,3608

Meßergebnisse in Methylamin.

Jodkalium gemessen bei 0° Celsius (1 Meßbreite).

Salz			
Verdünnung in Litern	spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
497,0	$4{,}380 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	27,56
1555,6	$2{,}772 \cdot 10^{-5}$	$1{,}22 \cdot 10^{-6}$	43,09
5820,0	$1{,}256 \cdot 10^{-5}$	$1{,}07 \cdot 10^{-6}$	73,10

KJ gemessen bei 0° Celsius (1 Meßreihe von Mc Elsey).

408,9	$6{,}099 \cdot 10^{-5}$		24,94
798,0	$4{,}050 \cdot 10^{-5}$		32,32
1557	$2{,}753 \cdot 10^{-5}$		42,86
5927	$1{,}249 \cdot 10^{-5}$		74,00

Jodkalium gemessen bei — 15° Celsius (2 Meßreihen).

251,1	$7{,}309 \cdot 10^{-5}$	$2{,}8 \quad 10^{-7}$	18,35
420,4	$5{,}500 \cdot 10^{-5}$	$3{,}7 \cdot 10^{-7}$	23,12
1680	$2{,}410 \cdot 10^{-5}$	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	40,48
9884	$8{,}862 \cdot 10^{-6}$	$2{,}12 \cdot 10^{-7}$	87,59
22460	$5{,}391 \cdot 10^{-6}$	$1{,}85 \cdot 10^{-7}$	121,1
68060	$2{,}484 \cdot 10^{-6}$	$1{,}74 \cdot 10^{-7}$	169,0
791,1	$3{,}758 \cdot 10^{-5}$	$2{,}64 \cdot 10^{-7}$	29,75
2316	$1{,}985 \cdot 10^{-5}$	$0{,}95 \cdot 10^{-7}$	46,00
4987	$1{,}347 \cdot 10^{-5}$	$4{,}57 \cdot 10^{-7}$	67,18
15805	$6{,}852 \cdot 10^{-6}$	$1{,}98 \cdot 10^{-7}$	108,5
35950	$3{,}833 \cdot 10^{-6}$	$1{,}14 \cdot 10^{-7}$	137,8

Tetraaethylammonjodid gemessen bei — 15° Celsius (3 Meßreihen).

1882	$2{,}982 \cdot 10^{-5}$	$4{,}4 \cdot 10^{-7}$	56,11
8683	$1{,}138 \cdot 10^{-5}$	$1{,}52 \cdot 10^{-7}$	98,80
29336	$4{,}901 \cdot 10^{-6}$	$1{,}94 \cdot 10^{-7}$	143,8
1137	$3\,884 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	44,16
1922	$2{,}923 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	56,18
8480	$1{,}176 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	99,79
26400	$5{,}330 \cdot 10^{-6}$	$2{,}32 \cdot 10^{-7}$	140,7
1370	$3{,}660 \cdot 10^{-5}$	$6{,}2 \cdot 10^{-7}$	50,12
3388	$2{,}040 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	69,12
9648	$1{,}042 \cdot 10^{-5}$	$1{,}25 \cdot 10^{-7}$	100,5
38110	$3{,}815 \cdot 10^{-6}$	$4{,}48 \cdot 10^{-7}$	145,3

Tetraaethylammonchlorid gemessen bei — 15° Celsius (1 Meßreihe).

Salz			
Verdünnung in Litern	spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
913,9	3,097 · 10−5	2,3 · 10−7	28,30
3738,5	1,328 · 10−5	2,1 · 10−7	49,65
9460	7,425 · 10−6	1,69 · 10−7	70,50
29400	3,578 · 10−6	1,81 · 10−7	105,1
120000	1,258 · 10−6	1,48 · 10−7	150,6

Tetraaethylammonpikrat gemessen bei — 15° Celsius (2 Meßreihen).

2096	3,500 · 10−5	1,8 · 10−7	73,36
6430	1,536 · 10−5	1,8 · 10−7	98,77
19630	6,593 · 10−6	2,89 · 10−7	129,4
1885	3,780 · 10−5	1,4 · 10−7	71,26
5390	1,765 · 10−5	1,7 · 10−7	95,30
17400	7,233 · 10−6	2,53 · 10−7	125,8
46120	3,200 · 10−6	1,15 · 10−7	147,6

Tetrapropylammonperchlorat gemessen bei — 15° Celsius (2 Meßreihen).

995,9	4,459 · 10−5	4,0 · 10−7	44,40
1813	2,980 · 10−5	2,0 · 10−7	54,03
6344	1,354 · 10−5	7,0 · 10−7	85,90
19740	6,175 · 10−6	2,4 · 10−7	121,9
74300	2,066 · 10−6	3,2 · 10−7	153,5
877,4	4,920 · 10−5	3,0 · 10−7	43,17
1452	3,400 · 10−5	1,7 · 10−7	52,42

Pikrinsäure

Methylammonpikrat und Pikrinsäure gemessen bei — 15° Cels. (2 Meßreihen).

1106	7,800 · 10−5	1,06 · 10−7	86,31
4404	2,648 · 10−5	9,55 · 10−7	116,6
14350	1,041 · 10−5	3,54 · 10−7	149,4
48700	3,587 · 10−6	1,09 · 10−7	175,7
100900	1,952 · 10−6	3,09 · 10−7	196,8

Methylammonpikrat

818,5	9,957 · 10−5	2,4 · 10−7	81,50
1987	4,954 · 10−5	3,26 · 10−7	98,45
6464	1,970 · 10−5	3,30 · 10−7	127,3

Diaethylammoniumpikrat gemessen bei — 15 ° Celsius (1 Meßreihe).

Salz			
Verdünnung in Litern	spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
1381	$6{,}162 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	85,08
3784	$2{,}873 \cdot 10^{-5}$	$9{,}1 \cdot 10^{-7}$	108,7
11855	$1{,}167 \cdot 10^{-5}$	$4{,}6 \cdot 10^{-7}$	138,3
47400	$3{,}670 \cdot 10^{-6}$	$1{,}44 \cdot 10^{-7}$	174,0

Tetrapropylammoniumpikrat gemessen bei — 15 ° Celsius (4 Meßreihen).

1198	$4{,}293 \cdot 10^{-5}$	$4{,}8 \cdot 10^{-7}$	51,44
3583	$2{,}014 \cdot 10^{-5}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	72,15
8902	$1{,}066 \cdot 10^{-5}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$	92,76
21560	$5{,}947 \cdot 10^{-6}$	$3{,}3 \cdot 10^{-7}$	128,2
80730	$2{,}004 \cdot 10^{-6}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	165,6
1115	$4{,}552 \cdot 10^{-5}$	$5{,}0 \cdot 10^{-7}$	50 76
2400	$2{,}692 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	64,70
6527	$1{,}325 \cdot 10^{-5}$	$2{,}7 \cdot 10^{-7}$	86,40
19800	$6{,}557 \cdot 10^{-6}$	$2{,}87 \cdot 10^{-7}$	129,7
48750	$3{,}255 \cdot 10^{-6}$	$2{,}82 \cdot 10^{-7}$	158,7
1713	$3{,}460 \cdot 10^{-5}$	$6{,}9 \cdot 10^{-7}$	59,27
5038	$1{,}640 \cdot 10^{-5}$	$4{,}7 \cdot 10^{-7}$	82,63
17910	$6\,449 \cdot 10^{-6}$	$1{,}49 \cdot 10^{-7}$	115,5
63500	$2{,}545 \cdot 10^{-6}$	$1{,}38 \cdot 10^{-7}$	161,6
2154	$2{,}960 \cdot 10^{-5}$	$6{,}4 \cdot 10^{-7}$	63,76
7533	$1{,}239 \cdot 10^{-5}$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	93,34
26765	$5{,}080 \cdot 10^{-6}$	$2{,}47 \cdot 10^{-7}$	136,0

Tetrapropylammoniumjodid gemessen bei — 15 ° Celsius (3 Meßreihen).

1630	$2{,}890 \cdot 10^{-5}$	$4{,}0 \cdot 10^{-7}$	47 10
5583	$1{,}299 \cdot 10^{-5}$	$2{,}72 \cdot 10^{-7}$	72,58
17830	$6{,}063 \cdot 10^{-6}$	$2{,}3 \cdot 10^{-7}$	108,1
56600	$2{,}962 \cdot 10^{-6}$	$1{,}36 \cdot 10^{-7}$	167,7
836,0	$4{,}472 \cdot 10^{-5}$	$2{,}9 \cdot 10^{-7}$	37,39
2400	$2{,}208 \cdot 10^{-5}$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	53,01
7683	$1{,}089 \cdot 10^{-5}$	$7{,}9 \cdot 10^{-7}$	83,67
26540	$4{,}980 \cdot 10^{-6}$	$3{,}2 \cdot 10^{-7}$	132,0
52420	$3{,}140 \cdot 10^{-6}$	$4{,}25 \cdot 10^{-7}$	164,6

Tetrapropylammoniumjodid gemessen bei —15° Celsius (3 Meßreihen).

Salz			
Verdünnung in Litern	spezifisches Leitvermögen	Eigenleitfähigkeit	Aequivalentes Leitvermögen
[7] 726,7	$4{,}970 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	36,12
1081	$3{,}818 \cdot 10^{-5}$	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$	41,29
2897	$2{,}170 \cdot 10^{-5}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	62,06
11440	$7{,}072 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	81,00
39660	$3{,}070 \cdot 10^{-6}$	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	122,0

Trotz der verschiedensten Präparate, die zur Messung des Tetrapropylammonpikrates und Tetrapropylammonjodids verwandt wurden, ließen sich von beiden Salzen keine Grenzwerte ermitteln infolge Zersetzungserscheinungen, die sich speziell beim Tetrapropylammonpikrat in der Absonderung von roten Flitterchen äußerten.

Viskositäten und spezifische Gewichte.

Da die Zähflüssigkeit in Methylamin nur für 0° und in Aethylamin nur für —33,5° bekannt ist, wurde ihre Größe im geeichten Viskosimeter bestimmt. Das reinste Destillat, das hierzu verwandt werden sollte, konnte nur durch Kondensation des Stoffes im Viskosimeter selbst gewonnen werden. Zur Vermeidung von Verlusten während der Destillation war eine längere Kondensationsspirale erforderlich, und erst unterhalb derselben ließ sich eine Verbindung mit der Atmosphäre anbringen. Dies machte die Konstruktion des Viskosimeters so kompliziert, daß eine genaue Wägung des Gefäßes mit Inhalt unmöglich war, wegen der außen schnell zu Eis erstarrenden Wassertröpfchen, die sich nicht augenblicklich beseitigen ließen.

Um uns von dem Gewicht der eingefüllten Menge unabhängig zu machen, wurde an den unteren Behälter des gewöhnlichen Viskosimeters ein Ueberlaufgefäß G angeschmolzen, das den Zweck hatte, für jede einzelne Messung der verschiedensten Destillate die gleiche Steighöhe zu garantieren. Die Handhabung des in Skizze II abgebildeten Viskosimeters sei kurz beschrieben:

Der mittlere Hahn ist während der Destillation geöffnet und steht in Wechselwirkung mit der Atmosphäre, um die in der Apparatur enthaltene Luft entweichen zu lassen. Sobald sich

7) Die letzte Meßreihe wurde im Einzelgefäß ausgeführt.

der untere Behälter B mit Flüssigkeit bis an den Ueberlauf angefüllt hatte, lief alles, was sich später kondensierte, in das Ueberlaufgefäß hinein. Wenn dies der Fall war, wurde die Destillation abgestellt und kurz darauf sämtliche Hähne geschlossen. Hahn 3 wurde durch ein Reinigungsröhrchen mit der Atmosphäre verbunden, Hahn 1 an ein Vakuum angeschlossen. Beide Hähne wurden jetzt in der Reihenfolge 3,1 geöffnet — währenddessen wurde die Flüssigkeit von der Atmosphäre in den oberen Behälter gedrückt — in der Reihenfolge 1,3 wieder geschlossen. Durch Oeffnen von Hahn 2 kommunizierten die beiden Schenkel des Viskosimeters und die Ausflußzeiten zwischen den Marken a und b konnten gemessen werden.

Die Eichung des verwendeten Viskosimeters wurde mit Wasser, Benzol, Toluol, Aceton und Aether vorgenommen. Von diesen waren die Daten der Dichten und Viskositäten am besten bekannt. Zweitens erschien es wichtig, das Viskosimeter mit Flüssigkeiten zu eichen, deren Ausflußzeiten sich in der Größenordnung des Methyl- und Aethylamins befanden. Hierfür war besonders Aceton sehr geeignet, da seine Ausflußzeiten, wie wir später sehen werden, bei 0^0 und 25^0 denen von Aethylamin bei 0^0 und Methylamin bei -15^0 sehr nahe kommen.

In nachstehender Tabelle finden sich in der ersten Kolonne die Eichflüssigkeiten, in der zweiten und dritten die Viskositäten η und Dichten d derselben, in der vierten die Durchlaufszeiten Z durch das Viskosimeter in Sekunden und schließlich sind in der fünften Spalte die nach der Formel $C = \eta/d \cdot Z$ berechneten Gefäßkonstanten C verzeichnet. Die Messungen wurden sämtlich bei 25^0 ausgeführt. Mit Aceton außerdem noch bei 0^0 [8]).

Substanz	η	d_4^t	Z	C
Wasser	0,008937	0,99707	274,2	$3{,}269 \cdot 10^{-5}$
Aceton 0^0	0,003962	0,8140	149,6	$3{,}275 \cdot 10^{-5}$
Aceton 25^0	0,003158	0,7862	121,4	$3{,}309 \cdot 10^{-5}$
Benzol	0,005960	0,8721	207,6	$3{,}292 \cdot 10^{-5}$
Toluol	0,005556	0,8614	195,9	$3{,}293 \cdot 10^{-5}$
Diaethyläther	0,002950	0,7076	99,4	$3{,}302 \cdot 10^{-5}$
			Mittel:	$3{,}290 \cdot 10^{-5}$

8) Die Daten der Dichten und Viscositäten der Vergleichsflüssigkeiten wurden der Arbeit von Walden, Ulich und Busch, Zeitschr. für phys. Chemie, Band 123, S. 454 (1926) entnommen.

An die Bestimmung der Gefäßkonstanten schlossen sich dann die Viskositätsmessungen des Aethylamins bei 0° und des Methylamins bei —15° an. Als Mittelwerte zahlreicher Messungen an verschiedenen Destillaten wurden folgende Durchlaufszeiten erhalten: für Aethylamin 0°: 147,20, für Methylamin —15°: 124,09 Sekunden.

Um die Viskositäten aus den Auslaufszeiten berechnen zu können, wurden die Dichten benötigt. Wir führten die Bestimmung der spezifischen Gewichte beider Solventien folgendermaßen durch:

Das in Skizze III abgebildete Gefäß wurde zunächst leer gewogen. Darauf wurde die Ampulle A mit destilliertem Wasser von 4° bis zu der Marke M angefüllt. Derselbe Versuch wurde wiederholt mit einem etwas größeren und einem etwas kleineren Volumen. Die Flüssigkeit reichte hierbei bis zu den Marken M_I und M_{II}. Unter Berücksichtigung des Gewichtes der von dem destillierten Wasser verdrängten Luft entsprachen die Volumina V in cm^3 bis zu diesen Marken den Gewichtsdifferenzen G in Grammen. Das reine Destillat des Lösungsmittels wurde wiederum durch Kondensation in der Ampulle A gewonnen. Sobald sich die Flüssigkeit innerhalb der Marken M_I bis M_{II} befand, wurde die Destillation unterbrochen und oberhalb der Marke M_I die Ampulle abgeschmolzen. Der exakten Bestimmung des Volumens und des absoluten Gewichtes stand jetzt nichts mehr im Wege. Die erstere wurde bei der zu untersuchenden Temperatur ausgeführt, die letztere bei Zimmertemperatur ungeachtet des in der Ampulle A herrschenden Ueberdrucks.

Die nach der Formel $S = {}^{G}/_{V}$ gefundenen spezifischen Gewichte s betrugen:

für Methylamin —15° 0,7004, für Aethylamin 0° 0,7049.

Doch seien der Vollständigkeit halber sämtliche bisher für Methyl- und Aethylamin ermittelten Dichten angegeben:

Aethylamin		Methylamin	
— 2°	Hofmann 0,708	— 18°	Jäger und Kapma 0,702
± 0°	Mc Elsey 0,7057	— 12°	Jäger und Kapma 0,696
+ 4°	Perkin 0,7013	— 10,8°	Gibbs 0,699
+ 8°	Wurtz 0,6964	± 0°	Fitzgerald 0,6864
+ 10°	Perkin 0,6946	± 0°	Jäger und Kapma 0,6831

Die so gefundenen Dichten wurden den Konzentrationsbestimmungen und den Bestimmungen für die Viskositäten zugrunde gelegt. Mit dem Einsatz der Gefäßkonstanten C mit $3{,}290 \times 10^{-5}$ und dem der gefundenen Dichten s mit 0,7049

und 0,7004, schließlich unter der Einsetzung der Durchlaufszeiten Z mit 147,20 und 124,09 wurde dann die Berechnung der Viskositäten durchgeführt. Wir erhielten als Viskositäten für Methylamin -15^0 0,002 847
für Aethylamin $\pm$ 0^0 0,003 414.

Auswertung der Meßergebnisse.

a) Grenzwerte und Ionenbeweglichkeiten in Methylamin.

Schon mehrfach ist gezeigt worden, daß das Quadratwurzelgesetz von Kohlrausch auch in nichtwässerigen Lösungen die Leitfähigkeitswerte gut wiedergibt. Die Verdünnungen, in welchen die Gültigkeit eintritt, hängen jedoch stark von der Größe der Dielektrizitätskonstante ab. Es rückt nämlich die untere Gültigkeitsgrenze des Quadratwurzelgesetzes mit abnehmender DK in immer höhere Verdünnungen vor. Die Verschiebung derselben ist von Walden[9]) in der Formel $\varepsilon \sqrt[3]{V} = \text{const.}$ gefaßt worden. Walden erbrachte den Nachweis, daß die Verdünnungsgrenze des Quadratwurzelgesetzes in Aceton mit einer DK von 21,2 etwa bei 2100 l eintritt, in Aethylalkohol mit einer DK von 24 sogar schon bei 1400 l, während im Aethylenchlorid mit einer DK von 10 der Gültigkeitsbeweis erst von 20 000 l an geführt werden konnte. In Methylamin ließ sich der umgekehrte Weg beschreiten, indem wir die Verdünnung, bei der die Gradlinigkeit der molaren Leitfähigkeit im Λ-$\sqrt[2]{C}$-Diagramm beginnt, aus der graphischen Darstellung abgreifen konnten. Danach läßt sich die Dielektrizitätskonstante von Methylamin nach der Walden'schen Formel $\varepsilon = {}^k/_{\sqrt[3]{V}}$ berechnen.

Als Beispiel wählten wir das Normalsalz Tetraaethylammoniumpikrat. Unter Einsetzung von $k = 270{,}5$, $\sqrt[3]{V} = 21{,}73$ bekamen wir für die DK (Methylamin -15^0) $= 12{,}5$. Schlundt erhielt einen Wert von $\varepsilon < 10{,}5$ für die DK von Methylamin bei 20^0.

Die Messungen, die über 10 000 l vorgetrieben worden sind, in welcher Gegend sich etwa der Uebergang der stark verdünnten Lösungen in Methylamin zu den unendlich verdünnten vollzieht, sind an Zahl zu gering, um eine sichere Extrapolation nach der Quadratwurzel vornehmen zu können. Würden wir hingegen nach der Kubikwurzel extrapolieren, so haben wir den Vorteil, daß uns dann hinreichend Messungen zur Extrapolation zur Verfügung stehen, dürfen uns aber der Tatsache nicht verschließen, daß die nach der Kubikwurzel

9) Zeitschr. für phys, Chemie A 140/104 (1929).

extrapolierten Grenzwerte nach den bisherigen Erfahrungen durchweg etwas zu hoch ausfallen; doch kommen diese Grenzwerte den hypothetischen bedeutend näher, als die nach der Quadratwurzelformel extrapolierten. Sie seien zum Vergleich nebeneinandergestellt.

Λ_∞ in Methylamin, $t = -15^0$.

Salz	Nach Quadratwurzel	Nach Kubikwurzel	Hypothetr. Grenzwert
Kaliumjodid	200	228	228 [10])
Tetraaethylammoniumjodid	205	238	232 [11])
Tetraaethylammoniumchlorid	195	227	220 [12])
Tetraaethylammoniumpikrat	182	204	199 [11])
Tetrapropylammonperchlorat	189	210	206 [12])

Infolge Zersetzungserscheinungen, die sich in der Absonderung von roten Flitterchen äußerten, konnte beim Tetrapropylammonpikrat kein Grenzwert extrapoliert werden, ebensowenig beim Tetrapropylammoniumjodid.

Die nach der Kubikwurzel extropolierten Grenzwerte lassen sich aus Figur 4 ersehen. Die Λ-Werte sind als Ordinaten, die $\sqrt[3]{C}$-Werte als Abskissen in das Koordinatensystem eingetragen, und durch die Punkte sind bis zum Schnitt mit den Ordinaten Kurven gelegt.

Bei der Prüfung der Walden'schen Regel: „die Grenzleitfähigkeiten verhalten sich umgekehrt wie die Viskositäten", finden wir ohne weiteres deren Bestätigung. Das Produkt $\Lambda_\infty \times \eta = \text{const.}$ ($\eta = 2{,}847 \times 10^{-3}$) beträgt für:

Lösungsmittel	KJ	$(C_2H_5)_4NJ$	$(C_2H_5)_4NPi$
Methylamin [13])	0,63	0,66	0,563
Methylalkohol	0,63	0,65	0,568
Aceton	0,59	0,66	0,564
Mittelwerte aus 5 Lösungsmitteln	0,65 [14])	0,66	0,563 [15])

10) Walden, Leitvermögen der Lösungen I S. 127 (Mittelwert).

11) Ulich, über die Beweglichkeit elektr. Ionen S. 30 (Mittelwert).

12) Erhalten durch Addition von $\Lambda_A + \Lambda_K$ in Aceton, dividiert durch die Viscosität des Methylamins.

13) Die Extrapolation von Λ_∞ nach der Kubikwurzel wurde dreimal so stark bewertet, als die nach der Quadratwurzel.

14) Walden, Zeitschr. für phys. Chemie 114.312 (1924).

15) Walden und Busch, Zeitschr. für phys. Chemie A 140.118 (1928).

Nach dieser Tabelle finden wir gute Uebereinstimmung der beiden tetraalkylierten Salze in allen drei Lösungsmitteln. Die starke Abweichung des Kaliumjodids in Aceton von den beiden übrigen Solventien hat seine Ursache in der Solvatation, worauf wir unten noch zu sprechen kommen.

Wenn wir uns weiterhin bemühen, aus dem konstanten Produkt von Grenzwert und Viskosität die Ionenbeweglichkeiten abzuleiten, so bekommen wir — was durchaus plausibel erscheint — etwas zu hohe Werte für die Ionenbeweglichkeiten, wenn wir die nach der Kubikwurzel erhaltenen Grenzwerte einsetzen.

Wir werden den Tatsachen wohl am meisten gerecht, wenn wir bei der Berechnung der Ionenbeweglichkeiten die Grenzwerte aus der Kubikwurzel dreimal so stark berücksichtigen, als die aus der Quadratwurzel. Dann können uns die beiden bestbekannten Ionen, das große organische Anion $C_6H_2(NO_2)_3O^-$ und das Kation $(C_2H_5)_4N^+$ gleichzeitig als Grundlage aller weiteren Berechnungen dienen, da das Produkt $\Lambda_\infty \times \eta = \text{const.}$ für das aus diesen beiden Ionen zusammengesetzte Salz, nämlich das Tetraaethylammonpikrat denselben Wert annimmt, den Walden als Mittelwert aus fünf Lösungsmitteln erhält.

Ionen	Methylalkohol	Methylamin	Aceton
K^+	0,292	0,270	0,220
$N(C_2H_5)_4^+$	0,295	0,296	0,296
$N(C_3H_7)_4^+$	—	0,221	0,221
Cl^-	0,279	0,327	0,332
J^-	0,332	0,359	0,364
ClO_4^-	0,376	0,361	0,365
Pi^-	0,267	0,267	0,267

Nach dieser Tabelle verhält sich das Methylamin dem Aceton sehr ähnlich. Wir können in allen Fällen bis auf das K^+ eine kleine konstante Abweichung feststellen. Wegen der Aehnlichkeit des Verhaltens darf man vielleicht auf gleiche Dipoleigenschaften schließen; denn anscheinend spielt beim Methylamin die NH_2-Gruppe dieselbe negative Rolle und bewirkt dieselbe Verteilung der positiven Ladung auf den übrigen Rest, wie der negative Pol beim Aceton mit dem Sauerstoff-Atom zusammenfallen und dem Molekülrumpf eine positive Ladung aufzwingen dürfte. Was die Wanderungsgeschwindigkeit des K^+ anbetrifft, so haben Ulich und Birr[16]) bereits die annähernde Konstanz der Solvata-

16) Ulich und Birr, Zeitschr. für angewandte Chemie 41 (1928) S. 10 u. 11.

tionszahlen (des K^+ und Na^+) in allen Lösungsmitteln nachgewiesen. Infolgedessen ist auch anzunehmen, daß die mittlere Zahl der mitgeführten Moleküle in den Medien Methylamin und Methylalkohol gleich ist. Da aber beide Lösungsmittel fast dasselbe Molekulargewicht haben, so folgt daraus auch die annähernd gleiche Wanderungsgeschwindigkeit des K^+ in beiden Solventien.

b) Meßergebnisse in Aethylamin.

In Aethylamin ist es uns nur in einem einzigen Fall geglückt — und zwar beim Tetrapropylammoniumpikrat — ein Λ_∞ zu bekommen. Auch dieser Grenzwert ruht nur auf wenig stabiler Unterlage; denn er wurde gewonnen durch die Verlängerung der Geraden, die nach der Kubikwurzel die beiden höchsten Verdünnungen miteinander verbindet. Er bekommt aber größere Sicherheit durch den Umstand, daß diese beiden Verdünnungen die einzigen sind, die über 75 000 l hinausgehen, wo der gradlinige Teil der Kubikwurzelkurve erst beginnt. Dieser Grenzwert läßt die Walden'sche Regel $\Lambda_\infty \times \eta = \text{const.}$ als richtig erscheinen; denn das Produkt aus Viskosität und dem Grenzwert ($\Lambda_\infty = 146$, $\eta = 0{,}003\,414$) beträgt etwa 0,50, während nach der Walden'schen Regel fast genau der gleiche Wert gefordert wird. Damit ist Aethylamin wohl das Lösungsmittel mit der allerniedrigsten DK, das so hohe Verdünnungen zu messen gestattet, daß man eine geradlinige Extrapolation hat vornehmen können. Eine Ermittlung weiterer Grenzwerte scheiterte an verschiedenen Umständen:

Zunächst waren außerordentlich hohe Widerstände notwendig, um diese unendlich verdünnten Lösungen noch genau messen zu können. (Eine Verdünnung von 100 000 Liter/Mol. erforderte schon die Messung eines Widerstandes von etwa 1 000 000 Ω) Dazu kommt die Tatsache, daß die meisten durch Leitfähigkeitsmessungen bekannteren Salze in Aethylamin schwer löslich oder unlöslich sind; unter ihnen auch das besonders gut untersuchte Tetraaethylammoniumjodid. Drittens stand fest, daß das Tetrapropylammoniumpikrat von allen gemessenen Salzen den flachsten Neigungswinkel hatte, man infolgedessen bei keinem anderen Salz so günstige Meßbedingungen vorfinden würde, wie bei diesem. Ein an organischen Radikalen noch reicheres Tetraammonpikrat zu wählen, machte wiederum die Zersetzung eines solchen Salzes, wie wir es in Methylamin beobachtet haben, wahrscheinlicher. So mußten wir uns darauf beschränken, einige von den löslichen Salzen näher zu untersuchen. Da wir auf die

konzentrierten und mäßig verdünnten Lösungen angewiesen waren, suchten wir wenigstens in das für Stickstoffbasen charakteristische Gebiet der Leitfähigkeitsanomalien einiges Licht hineinzubringen.

c) Anomale molekulare Leitfähigkeiten.

Bereits im Anfang der Arbeit wurde darauf hingewiesen, daß die Stickstoffbasen nach vorausgegangenem Maximum ein Minimum durchlaufen. Diese Anomalie wurde von verschiedenen Forschern teils auf physikalische Faktoren, wie Erhöhung der Autoionisation oder der Dielektrizitätskonstanten, teils auf chemische Faktoren, wie Aminolyse, Solvatbildung oder Polymerisation zurückgeführt.

Die neueste Theorie ist die von Bjerrum[17]). Er vertritt den Standpunkt, daß man es in der Nähe des Minimums mit einer vorzugsweisen binären salzdampfartigen Ionenassoziation und einem damit verbundenen kleinen Leitvermögen zu tun hat. Mit abnehmender Konzentration werden die Ionen weniger assoziiert und leiten deshalb besser. Aber auch mit steigender Konzentration wird die Leitfähigkeit dadurch besser, daß die Ionenassoziation allseitiger wird. Zu ganz ähnlicher Auffassung gelangen auch Ulich und Birr[18]). Nach diesen Autoren ist es ebenfalls die paarweise Assoziation, die das Leitvermögen herabsetzt. Wird die Assoziation stärker, so wird auch eine immer stärkere Ordnung in der Lösung um sich greifen, es werden die positiven und negativen Ionen immer regelmäßiger miteinander abwechseln und gleichsam Schwarmbildungen hervorgerufen. In solchen Schwärmen kann nun bei geeigneter Lage zu den Elektroden eine Verschiebung ganzer Schichten von positiven und negativen Ionen eintreten, die bei stärkerer Zusammendrängung der Ionen auch eine Leitfähigkeitszunahme verständlich macht.

Nach Walden verschiebt sich die Konzentration der geringsten Leitfähigkeit ($C_{Minim.}$) gesetzmäßig mit steigender DK zu höheren Konzentrationen, so daß $\sqrt[3]{C_{Min.}}$ proportional der DK ist. Diese aus früheren Jahren stammende Feststellung des Letzteren bedarf insofern einer Ergänzung, als man bezüglich des Minimums in Aethylamin einen deutlichen Unterschied machen muß zwischen starken und schwachen Salzen.

Die starken Salze, Jodkalium und Silbernitrat, die in ihrem molaren Leitvermögen unter sich recht erheblich von-

17) Berichte. 1096 (1929).
18) Ulich und Birr, Zeitschr. für angewandte Chemie 41 S. 10 u. 11 (1928).

einander abweichen, lassen beide das Minimum in der Nähe von 125 l erkennen, was sich mit der Annahme von Walden vereinbaren läßt. Doch zeigt schon das Silberpikrat ganz eindeutig, daß dessen Minimum bei einer Verdünnung < 100 l liegen muß. Das Monoaethylammonchlorid vollends, dessen Untersuchungen wegen der geringen Leitfähigkeit dieses Salzes besonders sorgfältig vorgenommen werden mußten, läßt das Gebiet des Minimums zwischen 60 und 70 l Verdünnung ganz klar erkennen (Fig. 6).

d) Ueber die Stärke der untersuchten Salze.

Um die im Methyl- und Aethylamin untersuchten Salze nach ihrer Stärke beurteilen zu können, seien zum Vergleich die Medien Aethylalkohol, Aceton und Aethylenchlorid herangezogen. Es sei gleich voraus bemerkt, daß sich in den Stickstoffbasen zwei Typen von Salzen unterscheiden lassen.

1. Die tetraalkylierten Salze mit großem Leitvermögen, die wir als starke weitgehend in Ionen zerfallen uns vorstellen wollen. In naher Beziehung zu diesen stehen die Silbersalze, sowie die Pikrate und Perchlorate der mono — bis trialkylierten Ammoniumverbindungen, deren Aequivalent-Leitvermögen namentlich in größeren Konzentrationen nicht erheblich von denen der tetraalkylierten Salze abweichen.

2. Solche Salze, bei denen sich nicht einmal ein Neigungswinkel im $\Lambda - \sqrt[2]{c} -$ Diagramm bestimmen ließ. Als Vertreter dieser Gruppe sind das Mono- und Triaaethylammonchlorid, sowie das Isobutylammonchlorid zu nennen. Zwischen den typisch starken und schwachen Salzen existieren natürlich alle Uebergänge, die von Lösungsmittel zu Lösungsmittel verschieden sind und zu den verwickeltsten Erscheinungen Anlaß geben.

Folgende Tabelle möge das erläutern:

Salze	Aethyl-alkohol	Aethylen-chlorid	Aceton	Aethylamin Methylamin
Tetraaethylammonpikrat	stark	stark	stark	stark
Tetraaethylammonjodid	stark	stark	stark	stark
Diaethylammonpikrat	—	schwach	mittelst	stark
Diphenylguanidinperchlorat	—	schwach	mittelst.	stark
Monoaethylammonchlorid	stark	schwach	schwach	schwach
Isobutylammonchlorid	stark	schwach	schwach	schwach

Leiten in Aethylalkohol noch alle Salze den Strom sehr gut, so sind in den Stickstoffbasen die monoalkylierten Ammonchloride davon schon ausgeschlossen. In Aceton hin-

gegen läßt die Stromleitung schon bei dem Diaethylammonpikrat und Diphenylguanidinperchlorat erheblich nach, um bei den monosubstituierten Chloriden eben noch die Größenordnung der Eigenleitfähigkeit zu überschreiten. In Aethylchlorid vollends müssen schon die beiden mittleren Salze, Diaethylammonpikrat und Diphenylguanidinperchlorat, als schwach bezeichnet werden. Am nächsten kommen die Amine dem Aceton. Auch dies hat sicherlich seinen Grund in der ähnlichen asymmetrischen Ladungsverteilung im Molekül beider Lösungsmittel. Eine Analogie der Amine mit dem Aethylenchlorid ist insofern noch vorhanden, als der hypothetisch gradlinige Teil der Leitfähigkeitskurven bei den mittleren Salzen erst bei extrem hohen Verdünnungen beginnt, wie aus der Kurve des Diaethylammonpikrats und Methylammonpikrats in Figur 4 zu ersehen ist. Weiter läßt sich aus den Kurvenbildern von Figur 4 erkennen, daß in der Schar der tetraalkylierten Ammoniumsalze individuelle Unterschiede existieren. So erreicht z. B. das Tetraaethylammoniumpikrat in größeren Konzentrationen den höchsten Λ - Wert, um dann allerdings dem tiefsten Grenzwert zuzustreben. Seine Kurve wird von den vier übrigen starken Salzen, sogar von dem an organischen Radikalen reicheren Tetrapropylammononiumperchlorat geschnitten. Die Unterschiede im Grad der Ionenspaltung sind also am größten in geringeren Verdünnungen, um bei abnehmender Konzentration sich sichtbar auszugleichen.

d) Neigungswinkel der Leitfähigkeitskurven.

Bringt man die Leitfähigkeitswerte mit der Quadratwurzel in ein Koordinatensystem, so würde man — gleich wie aus der Kubikwurzel — erkennen, daß die Kurven der einzelnen Salze verschieden geneigt sind. Soweit das Quadratwurzelgesetz anwendbar ist, werden diese Kurven durch gerade Linien wiedergegeben. Der Tangens α dieser Grenzgeraden $\Lambda = \Lambda_\infty - \alpha \sqrt{C}$ ist in der untenstehenden Tabelle bei den fünf Salzen, von denen nach der Quadratwurzel ein Grenzwert extrapoliert werden konnte, zusammengestellt. Gleichzeitig werden zum Vergleich andere Lösungsmittel herangezogen, in denen dieselben Salze gemessen worden sind. Die Tabelle ist so gegliedert, daß wir unter Spalte 1 die Salze, unter Spalte 2 den Tangens des Neigungswinkels eingetragen haben, während uns Spalte 3 über den Quotienten der Tangente mit dem Grenzwert unterrichtet. In derselben Reihenfolge schließen sich zum Vergleich die Tangenten α der anderen Lösungsmittel, sowie das Verhältnis α/Λ_∞ an:

Salze	Methylamin		Aceton		Aethylenchl.	
	α	α/Λ_∞	α	α/Λ_∞	α	α/Λ_∞
Kaliumjodid	11580	57,9	977	5,27	—	—
Tetraaethylammonpikrat	7370	40,5	954	5,38	2330	32,7
Tetrapropylammonperchlorat	9430	49,2	1100	5,82	2710	37,8
Tetraaethylammonjodid	10450	51,0	1340	6 42	4230	55,4
Tetraaethylammonchlorid	15380	78,9	1550	7,83	3570	51,7

Sehen wir vom Kaliumjodid ab, das, wie schon früher gezeigt wurde, eine Ausnahmstellung einnimmt, so können wir feststellen, daß die Reihenfolge der α-Werte absolut genommen, in Aceton und Methylamin dieselbe ist. Auch der Quotient α/Λ_∞ läßt dieseslbe Reihenfolge der vier letzten Salze in beiden Lösungsmitteln erkennen; Vergleichspunkte des Methylamins mit Aethylenchlorid sind wiederum nur dort vorhanden, wo die DK eine Rolle spielt. Sie hat zur Folge, daß sich der Quotient α/Λ_∞ in beiden Lösungsmitteln auf gleichem Niveau bewegt.

Zusammenfassend können wir folgendes feststellen:

Das Aethylenchlorid, das nahezu dieselbe Dielektrizitätskonstante hat, wie das Methylamin ($\varepsilon \sim 10{,}5$) ist mit diesem positiv nur vergleichbar, soweit die molare Leitfähigkeit von der Größe der DK abhängt. So beginnt in beiden Lösungsmitteln die Geradlinigkeit der Leitfähigkeitskurven im $\Lambda - \sqrt[2]{C}$ — Diagramm etwa bei 20 000 Liter/Mol. Schon mehr Vergleichspunkte liefert der Methylalkohol, der uns bei gleicher Alkylierung und gleichem Molekulargewicht besonders über Solvatationsfragen in Methylamin aufklärt. Weitaus die meisten Eigenschaften in Bezug auf das Aequivalentleitvermögen haben die Stickstoffbasen jedoch mit dem Aceton gemeinsam, was vorwiegend auf gleiche Dipolmomente zurückzuführen ist. Eine etwas geringere Rolle dürften vielleicht auch die nahezu gleichen Viskositäten, Dichten und Durchlaufszeiten spielen.

Zusatz bei der Korrektur: Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Methylamin —15° ergab rechnerisch (Seite 25) den Wert 12,5. Sie ist jetzt neuerdings experimentell bestimmt worden von Herrn cand. chem. Nespital, der unter gleichen Bedingungen 11,8 fand, desgleichen bestimmte er die DK von Aethylamin 0° zu 7,3. Mit diesem Wert ist nach der Walden'schen Regel $\varepsilon \cdot \sqrt[3]{C} \cdot$ Min. = const. das Minimum von Silbernitrat in Aethylamin (0°) bei 93 l, das Minimum von Kaliumjodid bei 110 l zu erwarten (vergl. S. 7 und S. 29).

Zusammenfassung.

1. Die von Ulich verbesserte Apparatur der Kohlrausch'schen Meßmethode wird mit kleinen Aenderungen angewandt.

2. Es wird ein Verfahren beschrieben, das auf einfachem Wege die beiden Stickstoffbasen bis zu den Eigenleitfähigkeiten $\varkappa$ (Aethylamin 0°) = $7{,}0\times10^{-9}$ und $\varkappa$ (Methylamin — 15°) = $6{,}6\times10^{-9}$ bringt. Ferner ein Verfahren, das die Ausnutzung dieser geringen Eigenleitfähigkeit ermöglicht und sehr hohe Verdünnungen zu messen gestattet. Ebenso wird eine für solche Untersuchungen praktische Form des Leitfähigkeitsgefäßes auseinandergesetzt. Desgleichen wird eine Methode ausgearbeitet zur Bestimmung der Dichten und Viskositäten für unter normalen Bedingungen flüchtige Substanzen.

3. Es werden die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen in Methyl- und Aethylamin, die sich bis in sehr hohe Verdünnungen erstrecken — Aethylamin 0° $v \sim 1$ Million Liter/Mol. und Methylamin — 15° v = 120000 Liter/Mol. — mitgeteilt. Untersucht werden folgende Salze:

In Aethylamin bei 0° Jodkalium, Silbernitrat, Silberpikrat, Monoaethylammonpikrat, Diaethylammonpikrat, Tetraaethylammonpikrat, Tetrapropylammonpikrat, Diphenylguanidinpikrat, ferner Tetrapropylammonperchlorat, Diphenylguanidinperchlorat und schließlich die Chloride Monoaethylammonchlorid, Triaethylammonchlorid und Isobutylammonchlorid.

In Methylamin bei — 15° Jodkalium, Tetraaethylammonjodid, Tetrapropylammonjodid, Tetraaethylammonchlorid, Tetraaethylammonpikrat, Tetrapropylammonpikrat, Tetrapropylammonperchlorat und schließlich Diaethylammonpikrat und Monomethylammonpikrat.

4. In Aethylamin wird an vier verschiedenen Salzen das Gebiet des Minimums erforscht und für das Tetrapropylammonpikrat erstmalig ein Grenzwert extrapoliert.

5. In Methylamin konnten an fünf verschiedenen Salzen erstmalig Grenzwerte extrapoliert werden, die Gültigkeit der Walden'schen Regel $\Lambda_\infty \times \eta$ = const. nachgewiesen und vermittels dieser Grenzwerte Ionenbeweglichkeiten in Methylamin bestimmt werden.

6. Es werden Untersuchungen über die Stärke der gemessenen Salze angestellt.

7. Es werden in Methylamin die Neigungswinkel der Leitfähigkeitskurven einiger Salze mit denen anderer Lösungsmittel verglichen.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1926/27 unter der Leitung von Herrn Professor P. Walden in der physikalisch-chemischen Abteilung des Chemischen Instituts zu Rostock begonnen und Ende Sommersemester 1929 beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Walden für das rege Interesse, daß er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen wärmsten Dank auszusprechen. Ganz besonders möchte ich auch dem Privatdozenten Dr. Ulich, sowie den Assistenten Dr. Birr und Dr. Busch für wertvolle Ratschläge danken.

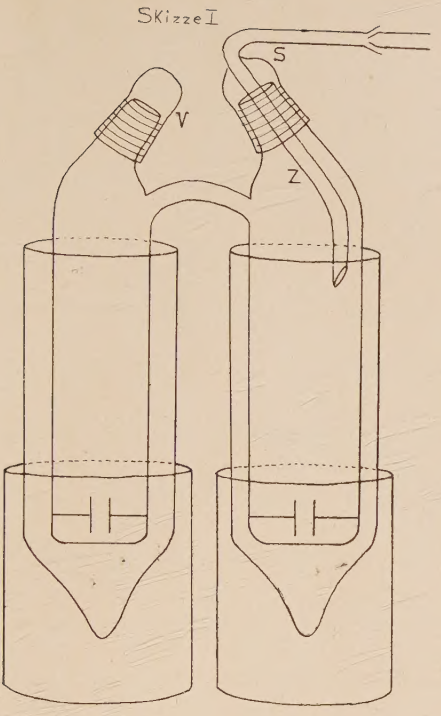
Lebenslauf.

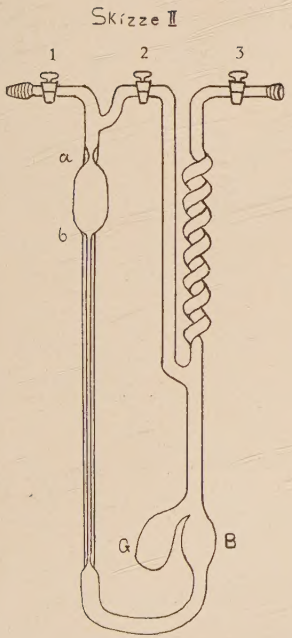
Ich, Gustav Storck, bin am 10. Januar 1900 in Corbetha bei Weißenfels als Sohn des Chemikers und Betriebsleiters der dortigen Schwefelsäurefabrik, Dr. phil. Johannes Storck geboren. 1904 siedelte mein Vater nach Bernburg in Anhalt über, wo ich zunächst die Vorschule, dann das Carlsgymnasium besuchte. Im Oktober 1918 bestand ich die Reifeprüfung und zog mit dem Infanterie-Regiment Nr. 26 ins Feld. Im Juni 1919, aus dem Heeresdienst entlassen, erlernte ich die praktische Landwirtschaft und legte nach dreisemestrigem Studium das landwirtschaftliche Vorexamen in Halle ab. Seitdem studierte ich Chemie in Greifswald, Erlangen, Gießen, Göttingen und Rostock. In Gießen bestand ich das erste, in Göttingen das zweite Verbandsexamen.

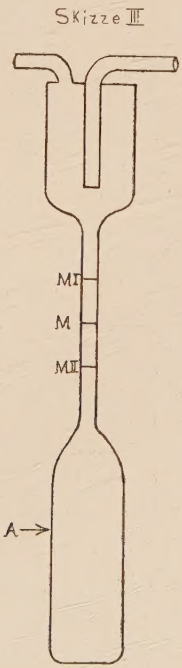
Ich bin evangelisch und besitze die Staatsangehörigkeit von Anhalt.

Meine Lehrer waren:

in Greifswald: (W.S. 21/22 bis S.S. 22 und W.S. 25/26 bis S.S. 26) Meisenheimer, Posner, Sieverts und Fredenhagen;
in Erlangen: (W.S. 22/23) Fischer und Henrich;
in Gießen: (S.S. 23 bis W.S. 23/24) Elbs, Brandt, Meigen und König;
in Göttingen: (S.S. 24 bis S.S. 25) Windaus, Tammann, Borsche und Wienhaus;
in Rostock: W.S. 26/27 bis S.S. 29) Walden, Füchtbauer, Furch und Ulich.

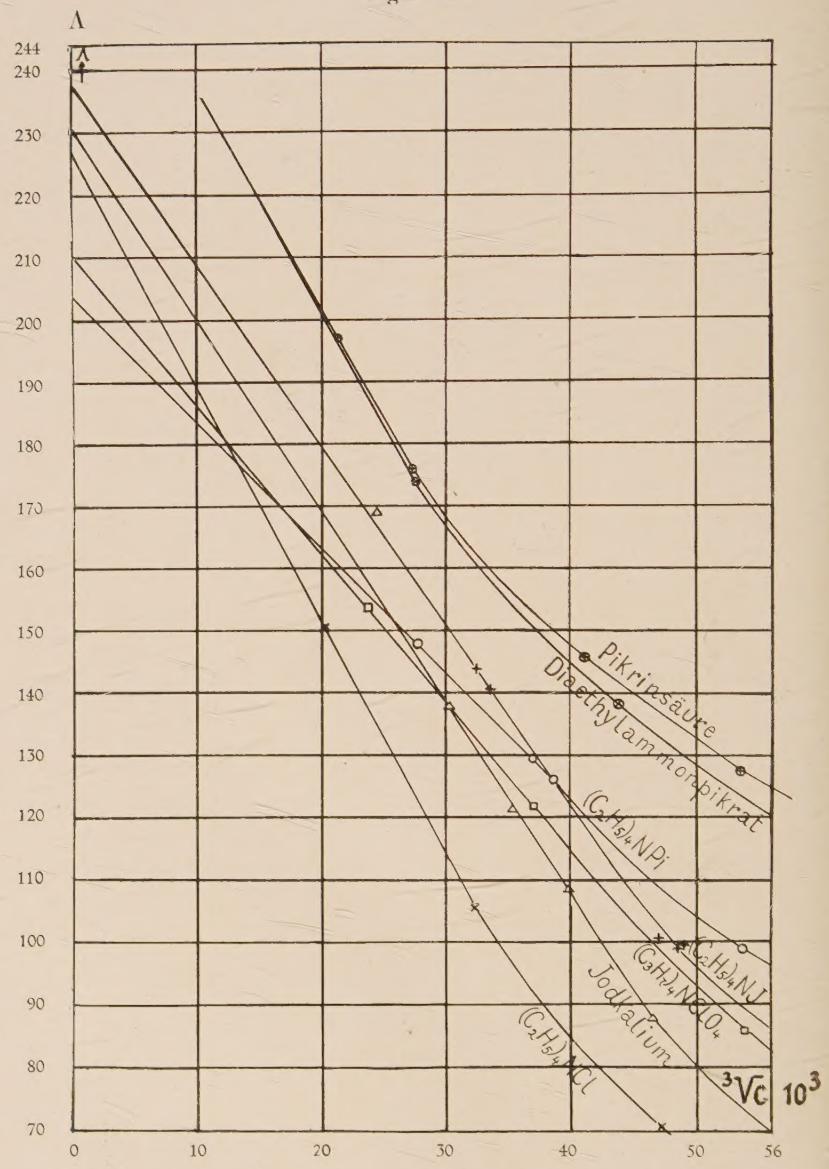






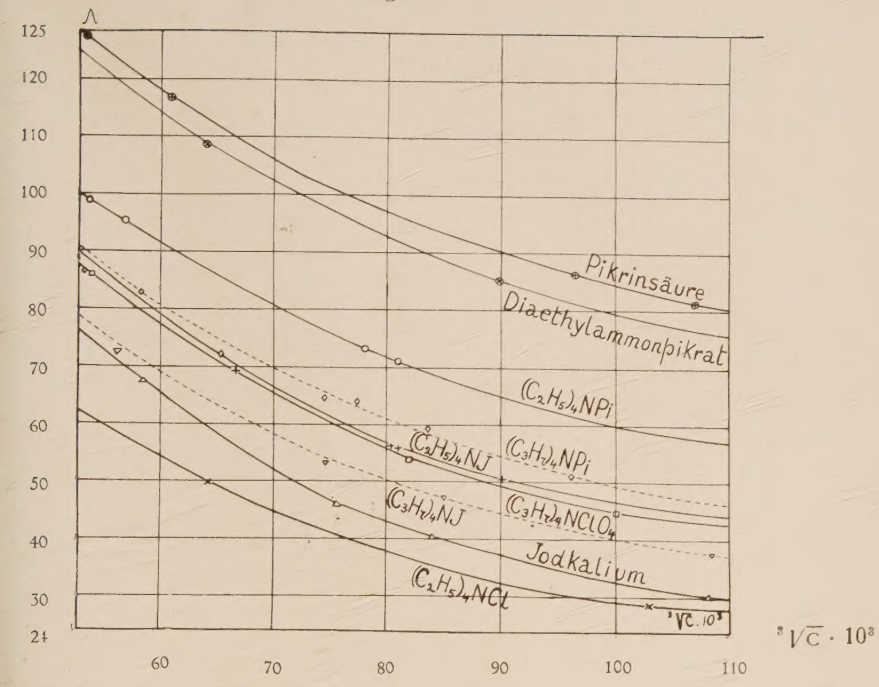
Skizze I: Zwillingsgefäß für Leitfähigkeitsmessungen.
Skizze II: Gefäß für Viskositätsmessungen.
Skizze III: Gefäß für Dichtebestimmungen.

Figur 4.

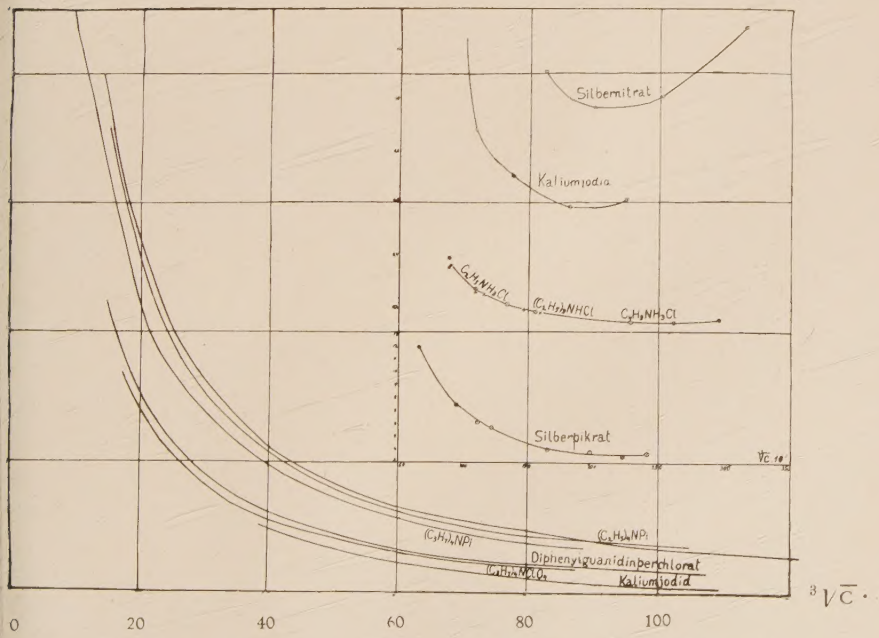


Figur 4. Leitfähigkeiten in Methylamin (verdünnteste Lösungen).

Figur 5.



Figur 6.



Figur 5. Leitfähigkeiten in Methylamin (concentriertere Lösungen).
Figur 6. Leitfähigkeiten in Aethylamin.